

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-168397

(43) 公開日 平成7年(1995)7月4日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/087				
C 0 8 L 25/14	LEE			
75/06	NGG			

G 0 3 G 9/ 08 3 2 5

3 2 1

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-341175

(22) 出願日 平成5年(1993)12月13日

(71) 出願人 000153591

株式会社巴川製紙所

東京都中央区京橋1丁目5番15号

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 久保田 英之

静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社

巴川製紙所化成成品事業部内

(72) 発明者 堀池 光昭

静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社

巴川製紙所化成成品事業部内

(74) 代理人 弁理士 竹内 守

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー用樹脂組成物およびそれを用いた電子写真用トナー

(57) 【要約】

【目的】 十分な非オフセット温度領域を維持し低い温度で定着することができ、かつ定着強度に優れ、十分な画像濃度を多数枚得るトナーを提供する。

【構成】 スチレン／(メタ)アクリル酸エステル共重合体樹脂と、重量平均分子量が5,000以上の熱可塑性ポリエステルウレタンと、融点65～90℃の植物系ワックスを含有することを特徴とするトナー用樹脂組成物およびそれを用いた電子写真用トナー。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 スチレン／（メタ）アクリル酸エステル共重合体樹脂と重量平均分子量が5,000以上の熱可塑性ポリエステルウレタンと、融点65～90℃の植物系ワックスとを含有することを特徴とするトナー用樹脂組成物。

【請求項2】 前記トナー用樹脂組成物が、重量平均分子量が5,000以上の熱可塑性ポリエステルウレタンと、融点65～90℃の植物系ワックスの共存の下にスチレン／（メタ）アクリル酸エステル共重合体を溶液重合したものであることを特徴とする請求項1記載のトナー用樹脂組成物。

【請求項3】 前記トナー用樹脂組成物が、スチレン／（メタ）アクリル酸エステル共重合体100重量部に対して、熱可塑性ポリエステルウレタンが0.5～20重量部、ワックス1～25重量部の配合であることを特徴とする請求項1記載のトナー用樹脂組成物。

【請求項4】 スチレン／（メタ）アクリル酸エステル共重合体樹脂と、重量平均分子量が5,000以上の熱可塑性ポリエステルウレタンと、融点65～90℃の植物系ワックスとからなる樹脂組成物を含有することを特徴とする電子写真用トナー。

【発明の詳細な説明】

結着樹脂
着色剤
荷電制御剤

クリーニング剤、流動化剤等

80～90 重量%

5～15 重量%

0.5～5 重量%

0.1～1 重量%

【0004】上記組成から判るように、結着樹脂はトナーの大部分を占めており、そのため結着樹脂の物性がトナーの物性に大きく影響する。従って、結着樹脂の物性を制御することによりトナーの物性を制御することができることが理解される。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】そこでトナーの低温定着の要望を満たすため、結着樹脂の分子量を低下させる方法等が提案されている。しかしながら単に分子量だけを低下させるだけではトナーの定着性は改善されるがオフセット現象が発生し易く、またトナーが凝集し易く保存性が悪化する問題が発生していた。また、同様の目的で低融点の物質を含有させる等の技術が提案されているが、この場合においても単に低融点物質を添加するのみでは上記と同様にオフセット現象が発生し易い問題を有するものであった。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は上記従来の技術で発生する問題点を解決した電子写真用トナーを目的とするもので、その概要は次のとおりである。本発明の一つはスチレン／（メタ）アクリル酸エステル共重合体樹脂と、重量平均分子量が5,000以上の熱可塑性ポリエステルウレタンと、融点65～90℃の植物系ワック

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は電子写真用トナーに関し、特に熱ロール定着を採用している複写機又はプリンター用の電子写真用トナーに使用する樹脂組成物およびそれを用いた電子写真用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子写真方式を用いた複写機及びプリンターは、一般家庭等を含めてその普及が広まるにともない、複写機又はプリンターの多機能化を主な目的とした低エネルギー化（消費電力の削減）、印刷機と複写機との境に位置するいわゆるグレイエリアへの普及を目的とした高速化、あるいは機械コストを下げるための定着ロールの簡素化のための低ロール圧力化が望まれている。また、複写機の高級化にともない両面コピー機能や原稿自動送り装置の搭載された複写機が広く普及されてきたため、複写機及びプリンターに使用される電子写真用トナーには定着温度が低く、耐オフセット性が優れて、且つ両面コピー時の汚れや、原稿自動送り装置における汚れの発生を防止するため転写紙への定着強度の優れたものが要求されている。

【0003】ところで従来より広く使用されている電子写真用トナーは、一般に以下に示す組成を有している。

ス含有することを特徴とするトナー用樹脂組成物であり、本発明の他の一つはスチレン／（メタ）アクリル酸エステル共重合体樹脂と、重量平均分子量が5,000以上の熱可塑性ポリエステルウレタンと、融点65～90℃の植物系ワックスとからなる樹脂組成物を含有することを特徴とする電子写真用トナーである。

【0007】以下に本発明で用いられる材料について説明する。本発明で用いられるスチレン／（メタ）アクリル酸エステル共重合体を構成するアクリル成分の単量体としては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニル、α-クロロアクリル酸メチル、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸プロピル、メタアクリル酸n-ブチル、メタアクリル酸イソブチル、メタアクリル酸n-オクチル、メタアクリル酸ドデシル、メタアクリル酸ラウリル、メタアクリル酸2-エチルヘキシル、メタアクリル酸ステアリル、メタアクリル酸フェニル、メタアクリル酸ジメチルアミノエチル、メタアクリル酸ジエチルアミノエチル等を挙げることができる。

【0008】本発明における熱可塑性ポリエステルウレタンとは、分子鎖中にウレタン結合を有するエラストマーであり、通常、2個以上のカルボキシル基を有する多塩基酸と2価アルコールとの縮合反応により得られる飽和ポリエステル活性水酸基と、ジイソシアネート化合物のイソシアネート基とをほぼ等量で反応させて得られる線状高分子からなる樹脂である。

【0009】上記多塩基酸としては、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、コハク酸等が用いられる。また、上記2価アルコールとしては、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリカプロラクトン等が用いられる。さらに、ジイソシアネート化合物として、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートまたはシクロヘキシルメタンジイソシアネート等が用いられる。

【0010】また、本発明における熱可塑性ポリエステルウレタンは、重量平均分子量が5, 000以上、500, 000以下であり、ゲル分を多量に含まないことが望ましい。かかる範囲に限定する理由は、重量平均分子量が5, 000未満では十分な強靱性が得られず、重量平均分子量が500, 000を超えて多くゲル分が多量に存在すると、定着性が低下するおそれがあるからである。

【0011】融点65～90℃の植物系ワックスとしてはライスワックス、カルナウバワックス、木ろう、キャンデリラワックス等を例示することができる。なお、本発明において融点とはDSC（示差熱分析）による熱吸収のピーク温度である。植物系ワックスの融点が65℃より低いとトナーの凝集による保存性が悪化し、90℃より高いとトナーの溶融開始温度を低下させる効果がなく低温定着性に効果がない。

【0012】また植物系ワックスは主としてろうエステルと遊離脂肪酸及び微量のアルコール成分から成り、該アルコール成分はトナーの溶融混練時に酸化され活性な極性基を発生するため、これがトナーの帯電性に影響を及ぼしていた。一方熱可塑性ポリエステルウレタンは飽和ポリエステルと、ジイソシアネート化合物の反応生成物である。該ポリエステルウレタンは直鎖状で末端に存在するイソシアネート基と植物系ワックス中のアルコール成分が結合して活性な極性基の発生を抑えるため、帯電性が安定化する。また両者はエステル結合を有するため相溶性が良好である。両者の適正比率は熱可塑性ポリエステルウレタンの末端のイソシアネート基とアルコール成分の水酸基が1:1であることが好ましいが、ポリエステル鎖長、植物系ワックスによりアルコール成分含

有量が異なるため、概して熱可塑性ポリエステルウレタン:植物系ワックス=1:0.5～5が好ましい。なお、本発明のトナーに前記熱可塑性ポリエステルウレタンと植物系ワックス以外の結着樹脂として、スチレン樹脂、ポリアクリル酸エステル樹脂、スチレン-アクリル酸エステル共重合体樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂等を配合することができる。

【0013】本発明の樹脂組成物を製造するには、重量平均分子量が5, 000以上の熱可塑性ポリエステルウレタンと、融点65～90℃の植物系ワックスの共存の下にスチレン/(メタ)アクリル酸エステル共重合体を溶液重合することにより、得ることができる。このような製法をとることにより、スチレン/(メタ)アクリル酸エステル共重合体樹脂に対する熱可塑性ポリエステルウレタンと植物系ワックスの分散性が向上し、元来分散性の悪いワックスのトナー粒子からの脱離が防止され、画像特性の向上が期待できるほか、ポリエステルウレタン中のイソシアネート基とワックス中のアルコール成分の結合が促進され、トナーの帯電性が安定化される作用効果が期待できる。また、本発明の樹脂組成物はスチレン/(メタ)アクリル酸エステル共重合体100重量部に対して、熱可塑性ポリエステルウレタン0.5～20重量部、ワックス1～25重量部であることが好ましい。この場合、ポリエステルウレタンが0.5重量部未満もしくはワックスが1重量部未満であると、低温定着性が不良となり、また、ポリエステルウレタンが20重量部を超えるか、もしくはワックスが25重量部を越えて多い場合は、定着ローラーでのオフセット現象が発生し易くなり好ましくはない。

【0014】本発明の電子写真用トナーは前記樹脂組成物中に着色剤、電荷制御剤、必要に応じて磁性粉等を分散混合し、熱溶融混練および粉碎して製造する。着色剤としては、カーボンブラック、アニリンブラック、フタロシアニンブルー、キノリンイエロー、マラカイトグリーン、ランプブラック、ローダミン-B、キナクリドン等が例示され、通常樹脂に対して1～20重量%が添加される。電荷制御剤としては、正帯電用と負帯電用とがある。正帯電用としては、ニグロシン染料、アンモニウム塩、ピリジニウム塩、アジン等が例示される。これらの電荷制御剤は、組成物に対し通常0.1～10重量%添加される。負帯電用としては、クロム錯体、鉄錯体等が例示される。

【0015】

【実施例】以下本発明の実施例について説明する。但し部とあるのは重量部である。

(実施例1)

<樹脂組成物の製造>スチレン12部、アクリル酸n-ブチル3部を重合して得られた分子量の極大値が500, 000の樹脂15部、重量平均分子量が約100,

000の熱可塑性ポリエステルウレタン（住友バイエルウレタン社製商品名デスコール110）4部、ライスワックス（融点81℃）6部とキシレン50部とをフラスコに投入し、溶解した。このフラスコ内を窒素ガスで置換した後、キシレンの沸点まで加熱した。キシレンの還流が起きた状態で攪拌しながら、スチレン63部、アクリル酸n-ブチル12部と過酸化ベンゾイル（重合開始剤）3部の混合液を2時間かけ滴下し、溶液重合を行った。滴下終了後キシレンの還流下で攪拌しながら、1時間かけて熟成を行い分子量の極大値が10,000の低分子量重合体を重合した。その後フラスコ内の温度

・樹脂組成物

・クロム合金染料（オリエント化学工業社商品名S-34）

・カーボンブラック（三菱化成社商品名MA-100）

100部

1. 5部

6. 5部

の配合組成物を混合し、溶融混練後、ジェットミルで粉砕して得た平均粒径12μmのトナー粒子を得た。さらに該トナー粒子に対して疎水性シリカ（日本アエロジルR972）0.3%を添加して本発明の電子写真用トナーAを得た。

【0017】（実施例2）実施例1の熱可塑性ポリエステルウレタンの代りに重量平均分子量約200,000の熱可塑性ポリエステルウレタン（大日本インキ化学工業社製商品名バンデックスT-5210）を使用した樹脂組成物を配合した以外は実施例2と同様にして本発明の電子写真用トナーBを得た。

【0018】（実施例3）実施例1のライスワックスの代りにキャンデリラワックス（ミツバ貿易社製：融点72℃）5部を使用し、また、実施例1に使用した熱可塑性ポリエステルウレタンの部数を5部に変更した樹脂組成物を配合した以外は実施例2と同様にして本発明の電子写真用トナーCを得た。

【0019】（比較例1）実施例1においてライスワックス、ポリエステルウレタンを使用しない以外は、実施例1と同様にして比較用のトナーDを得た。

【0020】（比較例2）実施例1のライスワックスを使用しない以外は実施例1と同様にして比較用のトナーEを得た。

【0021】（比較例3）実施例1の熱可塑性ポリエステルウレタンを使用しない以外は実施例1と同様にして比較用のトナーFを得た。

【0022】前記実施例1～3および比較例1～3で得られたトナーについて下記の項目の試験を行なった。

（1）非オフセット温度領域および非オフセット温度幅
まず、前記実施例及び比較例で得た各電子写真用トナー

を180℃まで徐々に上げながら、減圧下にキシレンを脱溶剤して、本発明の樹脂組成物Aを得た。重量平均分子量および分子量の極大値は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定を行なった。GPCの測定条件は、カラム温度：40℃、溶剤：テトラヒドロフラン、流速：1mm/分、試料濃度：0.2%、試料の量：100μl、カラム：KF-80Mを2本およびKF-802・5（いずれもShodex社製）である。

【0016】＜トナーの製造＞上記により得られた樹脂組成物Aを使用し、下記配合すなわち

4部と樹脂被覆を施してないフェライトキャリア（パウダーテック社製商品名FL-1020）96部とを混合して二成分系現像剤を作製した。次に該現像剤を使用して市販の複写機（シャープ社製商品名SF-9800）にてA4の転写紙に縦2cm、横5cmの帯状の未定着画像を複数作製した。次に、表層がフッ素樹脂で形成された熱定着ロールと表層がシリコーンゴムで形成された圧力定着ロールが対になって回転する定着機を、ロール圧力が1kg/cm²及びロールスピードが100mm/secになるように調節し、該熱定着ロールの表面温度を段階的に変化させて、各表面温度において従来未定着画像を有した転写紙のトナー像の定着を行なった。このとき余白部分にトナー汚れが生じるか否かの観察を行い、汚れが生じない温度領域を非オフセット温度領域とした。また、非オフセット温度領域の最大値と最小値の差を非オフセット温度幅とした。

【0023】（2）定着強度

前記定着機の熱定着ロールの表面温度を150℃及び170℃に設定し、前記未定着画像が形成された転写紙のトナー像の定着を行なった。そして、形成された定着画像に対して綿パッドによる摺擦を施し、下記式によって定着強度を算出し低エネルギー定着性の指標とした。画像濃度はマクベス社製の反射濃度計RD-914を使用した。

定着強度（%）＝摺擦後の定着画像の画像濃度／摺擦前の定着画像の画像濃度×100

上記項目の試験結果を表1に示す。

【0024】

【表1】

トナー名		非オフセット 温度領域 (℃)	温度幅 (℃)	定着強度 (%)		摩擦帯電量 ($\mu\text{C/g}$)		画 像 濃 度	
				150℃	170℃	初 期	10,000枚後	初 期	10,000枚後
実施例	トナーA	135~215	80	66	75	-21.5	-22.6	1.37	1.35
	トナーB	135~215	80	66	76	-21.1	-21.8	1.39	1.36
	トナーC	135~210	75	65	72	-21.7	-21.0	1.38	1.35
比較例	トナーD	150~200	50	46	58	-22.0	-22.4	1.37	1.35
	トナーE	140~190	50	59	67	-19.4	-15.1	1.37	1.42
	トナーF	140~215	75	60	68	-20.6	-20.8	1.38	1.15

【0025】表1の試験結果から明らかなように、本発明の電子写真用トナーの非オフセット温度領域は低温度から高温までオフセットが発生せず、その温度幅も75~80℃という実用上十分な範囲を維持していることが確認された。また、定着温度150℃における定着強度が65%以上あり実用上十分な定着強度を有することが確認された。これに対して、比較例1では定着温度150℃における定着強度が46%という低いものであることが確認された。また、前項(1)における各現像剤を使用して市販の複写機(シャープ社製商品名SF-9800)で10,000枚までの連続コピー試験を行なった結果も表1に示す。その結果、実施例1~実施例3の全てにおいて、摩擦帯電量が初期から10,000枚

までの間を $-21\mu\text{c/g}$ から $-23\mu\text{c/g}$ の値で推移し、画像濃度も初期から10,000枚までの間を1.35から1.39までの値を推移するもので実用上問題のないことが確認された。なお、コピーした原稿は黒色部が10%のA4のものであり、摩擦帯電量は東芝ケミカル社製のブローオフ摩擦帯電量測定装置を使用し、画像濃度はマクベス社製の反射濃度計RD-914を使用した。

【0026】

【発明の効果】本発明の電子写真用トナーは、十分な非オフセット温度領域を維持し低い温度で定着することができ、かつ定着強度に優れていると共に十分な画像濃度を多数枚得ることができるという効果を奏する。

【手続補正書】

【提出日】平成6年1月12日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】本発明の樹脂組成物を製造するには、重量平均分子量が5,000以上の熱可塑性ポリエステルウレタンと、融点65~90℃の植物系ワックスの共存の下にスチレン/(メタ)アクリル酸エステル共重合体を溶液重合することにより、得ることができる。このような製法をとることにより、スチレン/(メタ)アクリル酸エステル共重合体樹脂に対する熱可塑性ポリエステルウレタンと植物系ワックスの分散性が向上し、元来分散性の悪いワックスのトナー粒子からの脱離が防止され、画像特性の向上が期待できるほか、熱可塑性ポリエステルウレタン中のイソシアネート基とワックス中のアルコール成分の結合が促進され、トナーの帯電性が安定化される作用効果が期待できる。また、本発明の樹脂組成物はスチレン/(メタ)アクリル酸エステル共重合体100重量部に対して、熱可塑性ポリエステルウレタン0、

5~20重量部、ワックス1~25重量部であることが好ましい。この場合、熱可塑性ポリエステルウレタンが0.5重量部未満もしくはワックスが1重量部未満であると、低温定着性が不良となり、また、熱可塑性ポリエステルウレタンが20重量部を越えるか、もしくはワックスが25重量部を越えて多い場合は、定着ローラーでのオフセット現象が発生し易くなり好ましくはない。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】

【実施例】以下本発明の実施例について説明する。但し部とあるのは重量部である。

(実施例1)

<樹脂組成物の製造>スチレン12部、アクリル酸n-ブチル3部を重合して得られた分子量の極大値が500,000の樹脂15部、重量平均分子量が約100,000の熱可塑性ポリエステルウレタン(住友バイエルウレタン社製商品名デスコール110)4部、ライス

ワックス（融点 81℃）6部とキシレン 50部とをフラスコに投入し、溶解した。このフラスコ内を窒素ガスで置換した後、キシレンの沸点まで加熱した。キシレンの還流が起きた状態で攪拌しながら、スチレン 63部、アクリル酸 n-ブチル 12部と過酸化ベンゾイル（重合開始剤）3部の混合液を 2時間かけ滴下し、溶液重合を行った。滴下終了後キシレンの還流下で攪拌しながら、1時間かけて熟成を行い分子量の極大値が 10,000 の低分子量重合体を重合した。その後フラスコ内の温度を 180℃まで徐々に上げながら、減圧下にキシレンを脱溶剤して、本発明の樹脂組成物 A を得た。重量平均分子量および分子量の極大値は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定を行なった。GPC の測定条件は、カラム温度：40℃、溶剤：テトラヒドロフラン、流速：1mm/分、試料濃度：0.2%、試料の量：100μl、カラム：KF-80M を 2本および KF-802_5（いずれも Shodex 社製）である。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】（実施例 2）実施例 1 の熱可塑性ポリエステルウレタンの代りに重量平均分子量約 200,000 の熱可塑性ポリエステルウレタン（大日本インキ化学工業社製商品名バンデックス T-5210）を使用した樹脂組成物を配合した以外は実施例 1 と同様にして本発明の電子写真用トナー B を得た。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正内容】

【0018】（実施例 3）実施例 1 のライスワックスの代りにキャンデリラワックス（ミツバ貿易社製：融点 72℃）5部を使用し、また、実施例 1 に使用した熱可塑性ポリエステルウレタンの部数を 5部に変更した樹脂組成物を配合した以外は実施例 1 と同様にして本発明の電子写真用トナー C を得た。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/08

G 0 3 G 9/08

3 3 1

3 6 5

3 8 4

(72) 発明者 古川 敏治

大阪府吹田市山田西 2 丁目 9 番地 A 2 棟
204号

1/1 - (C) FILE REGISTRY

RN - 54391-84-3 REGISTRY

ED - Entered STN: 16 Nov 1984

CN - Vestagon B 1065 (9CI) (CA INDEX NAME)

OTHER NAMES:

CN - B 1065

CN - IPDI-B 1065

ENTE- A caprolactam-blocked isophorone diisocyanate (Veba Chemie)

MF - Unspecified

CI - COM, MAN

LC - STN Files: CA, CAPLUS, TOXCENTER, USPATFULL

*** STRUCTURE DIAGRAM IS NOT AVAILABLE ***

23 REFERENCES IN FILE CA (1907 TO DATE)

3 REFERENCES TO NON-SPECIFIC DERIVATIVES IN FILE CA

23 REFERENCES IN FILE CAPLUS (1907 TO DATE)